

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-510090

(43) 公表日 平成10年(1998) 9月29日

| | | |
|---------------------------|-------|----------------------------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | F I |
| H 0 1 B 1/12 | | H 0 1 B 1/12 Z |
| C 0 8 G 77/12 | | C 0 8 G 77/12 |
| | 79/02 | 79/02 |
| H 0 1 M 8/02 | | H 0 1 M 8/02 P |
| // C 0 8 L 101/02 | | C 0 8 L 101/02 |
| | | 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁) |

(21) 出願番号 特願平8-518088
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)11月30日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月30日
 (86) 国際出願番号 PCT/DK95/00484
 (87) 国際公開番号 WO96/17359
 (87) 国際公開日 平成8年(1996)6月6日
 (31) 優先権主張番号 1370/94
 (32) 優先日 1994年12月1日
 (33) 優先権主張国 デンマーク (DK)

(71) 出願人 ダナセル エイビィーエス
 デンマーク国、ディーケー-2950 パデバック、パデバック ストランデジャブ 377
 (72) 発明者 ローゼンマイヤー ラルス
 デンマーク国、ディーケー-2950 パデバック、パデバック ストランデジャブ 377
 (72) 発明者 ナッツ ボイ コルニルス
 デンマーク国、ディーケー-2100 コペンハーゲン オ、2ティエイチ、ランダース ガーデ 11
 (74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性ポリマー

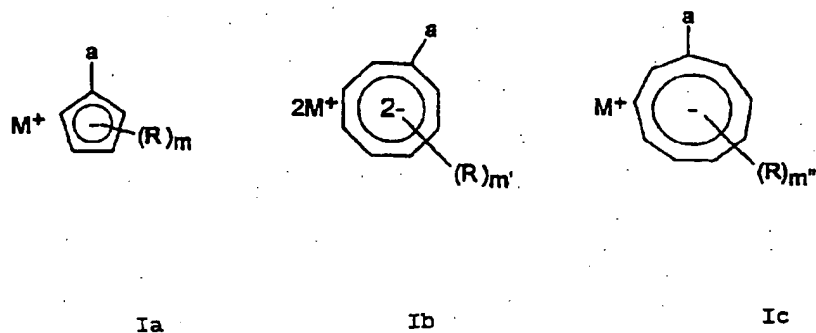
(57) 【要約】

式 Ia-Ic (式中、M⁺ は、H⁺、Li⁺、Na⁺ 又は K⁺；n は、0 から4 の範囲の整数；n' は、0 から7 の範囲の整数；n'' は、0 から8 の範囲の整数であり、各基 R は独立してハロゲン；-CO-O⁻、-CO-O⁻M⁺ 又は -SO₂-O⁻M⁺；シアノ；ニトロ；C₁₋₈ アルコキシ；任意に置換されたフェニル又はフェノキシ；-CONR⁵R⁶ 又は -NR⁵R⁶ (式中、R⁵ 及び R⁶ は独立して水素、C₁₋₈ アルキル、任意に置換されたフェニル、フェニルカルボニル又は C₁₋₈ アルカノイル)；-N(R⁵)-CO-R⁷ (式中、R⁷ は水素、C₁₋₈ アルキル、C₂₋₈ アルケニル、C₂₋₈ アルキニル又は任意に置換されたフェニル)；R⁷-CO-、R⁷-O-CO-、R⁷-CO-O- 又は R⁷-O-CO-O-；シクロヘプタトリエンル；又は R の一つがイオン錯体 Ia'、Ib' 又は Ic' (但し、R はイオン錯体 Ia'、Ib' 又は Ic' ではない)；又は二つの隣接する炭素原子に結合する二つの基 R は、互いに、3-8 個の炭素原子を有し、少なくとも二つの C-C 二重結合、-CO-O-CO-、-CO-S-CO- 又は -CO-N(R⁷)-CO- を含む二価の脂肪族

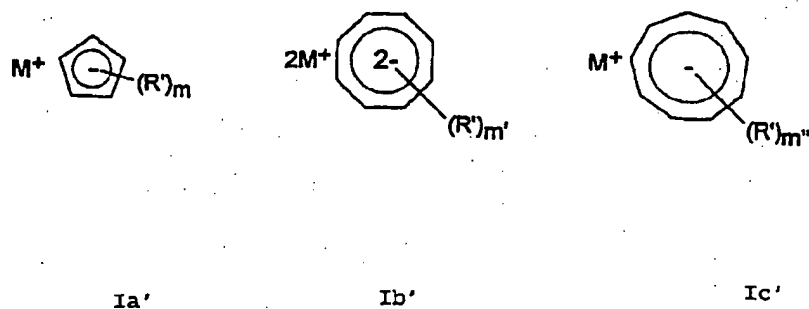
又は脂環式基を形成し；遊離結合 "a" は、直接又は介在基を通じてポリマー主鎖に結合している) のうち一つの共有結合したイオン錯体を含み、高イオン伝導度を有するイオン伝導性ポリマー。

【特許請求の範囲】

1. 下記式Ia-Ic



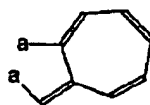
(式中、 M^+ は、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 又は K^+ ； m は、0 から4 の範囲の整数； m' は、0 から7 の範囲の整数； m'' は、0 から8 の範囲の整数であり、各基 R は独立してハロゲン；基 $-CO-O^-$ 、 $-CO-O^-M^+$ 又は $-SO_2-O^-M^+$ (式中、 M^+ は、上記のとおり)；シアノ；ニトロ； C_{1-5} アルコキシ；任意に置換されたフェニル；任意に置換されたフェノキシ；基 $-CONR^5R^6$ (式中、 R^5 及び R^6 は独立して水素、 C_{1-5} アルキル、任意に置換されたフェニル、フェニルカルボニル又は C_{1-6} アルカノイル)；基 $-NR^5R^6$ (式中、 R^5 及び R^6 は独立して上記のとおり)；基 $-N(R^5)-CO-R^7$ (式中、 R^5 は上記のとおり、 R^7 は水素、 C_{1-5} アルキル、 C_{2-5} アルケニル、 C_{2-5} アルキニル又は任意に置換されたフェニル；基 R^7-CO- 、基 $R^7-O-CO-$ 、基 $R^7-CO-O-$ 又は $R^7-O-CO-O-$ (式中、 R^7 は上記のとおり)；シクロヘプトトリエニル；又は R の一つがイオン錯体 Ia' 、 Ib' 又は Ic'



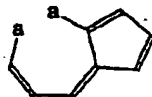
(式中、 M^* 、 m 、 m' 及び m'' は上記のとおり、 R' は上記 R と同じ意味を持つ(但し、 R' はイオン錯体 Ia' 、 Ib' 又は Ic' ではない))；又は二つの隣接する炭素原子に結合する二つの基 R は、互いに、3-8個の炭素原子を有し、少なくとも二つのC-C二重結合を含む二価の脂肪族又は脂環式基；カルボニルオキシカルボニル；カルボニルチオカルボニル；又は基-CO-N(R')-CO-(式中、 R' は上記のとおり)を形成してもよく；更に"a"で表される遊離結合は、直接又は介在基を通じてポリマー主鎖に結合している)

のうち一つの共有結合したイオン錯体を含むイオン伝導性ポリマー。

2. 二つの隣接する炭素原子と結合する二つの基 R により形成される二価の脂肪族又は脂環式基が、1,3-プロペニレン、1-又は2-ブテン-1,4-イレン、1,3-ブタジエン-1,4-イレン、1,3-ペンタジエン-1,5-イレン、5-メチル-1,3-ペンタジエン-1,5-イレン、3-メチル-1,4-ペンタジエン-1,5-イレン、5-メチリデン-1,3-ペンタジエン-1,5-イレン、式



に示すような基及び式



(式中、“a”は自由結合を示す。)

に示すような基から選択される請求項1によるポリマー。

3. 273℃以下のガラス転移点 T_g を有する請求項1又は2のポリマー。

4. 263°K以下、好ましくは253°K以下、特に243°K以下、更に233°K以下、とりわけ223°K以下のガラス転移点 T_g を有する請求項3のポリマー。

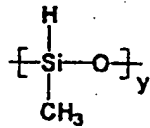
5. 更に式-(CH(Y)-CH₂-O)_n- (式中、 n は2

から30、好ましくは3から10の整数、及び各 Y は独立して水素又はメチル)の配

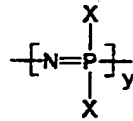
列を含み、その入れる、ポリマーの主鎖に、又はグラフトされた側鎖基に、又は介在する基のいずれかに存在しうる請求項1～4いずれかのポリマー。

6. 介在する基又はグラフトされた側鎖基が、式 $-(CH(Y)-CH_2-O)_n-$ の配列からなる請求項5のポリマー。

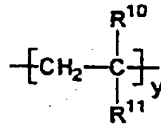
7. 次の式II、III又はIV



II



III



IV

(式中、Xはハロゲン； R^{10} 及び R^{11} は独立して水素、炭素原子1-3個を有するアルキル、カルボキシ、炭素原子1-3個を有するカルボキシアルキル、フェニル、基 $-(OCH(Y)CH_2)_nOH$ 又は基 $-(OCH(Y)CH_2)_nOR^{12}$ [式中、Yは水素又はメチル、nは2から30の範囲の整数、 R^{12} は C_{1-3} のアルキル]；yは3から 10^4 、好ましくは3から 10^3 、例えば3から500の範囲の整数)

のポリマー主鎖から誘導される主鎖からなる請求項1～6いずれかのポリマー。

8. M' が H' ；m、 m' 及び m'' が0ではなく；ポリマーが式 $-(OCH(Y)CH_2)_n-$ (式中、Yは水素又はメチル、nは2から30の範囲の整数である)；式Ia、Ib又はIcのイオン錯体が更に15以上、好ましくは10以上、特に5以上、更に0以上のpKa値を有する請求項1～7いずれかのポリマー。

9. 請求項1～7のいずれかに記載のポリマーを含む電解質からなる電気化学的電池。

10. M^+ が H^+ である請求項1～8のいずれかに記載のポリマーを含む電解質からなるプロトン交換膜燃料電池。

【発明の詳細な説明】

イオン伝導性ポリマー

発明の属する分野

本発明は、再充電可能な電池や燃料電池のような電気化学的装置での電解質として有用であるイオン伝導性ポリマーに関するものである。

発明の背景

エネルギーの生産、貯蔵及び分配は、現代工業及び社会において、主な関心事である。それ故、例えば太陽エネルギー、風や波力といった断続的な起源により電気を発生させるようなエネルギー源の効率的な活用は、安価で効率の良い電気貯蔵システムを必要としている。同様に、移動電話、音楽、ビデオ用携帯システム（コンパクトカセットレコーダー／プレイヤー、CDプレイヤー、ビデオカムコーダー等）、ラップトップコンピューター等のようなかなり大きな電力を必要とする種々の携帯電気装置及び器具の更なる広範囲への普及は、有効な因子として、再充電可能電池ユニットの数を増やしている。最後に、都会の大気汚染を減らす目的で電気自動車システムが開発されたが、値段、電力対重量比及び／又は重金属のような環境的に問題のある物質の使用による環境問題に関する現在の電池システムの欠点が強調されている。

イオン伝導性ポリマーを電池の電解質として使用する試み、とりわけ電極物質としてのアルカリ金属と、電解質を通過する充電キャリアーとしての対応するアルカリ金属カチオンとを組み合わせた使用に関連する試みは、数々なされている。特にリチウムは、その低い比密度、高い標準電位及び高い融点ゆえに、高密度電池に魅力がある。そのような試みには、 LiClO_4 のようなアルカリ金属塩をポリ（アルキレンオキシド）マトリックスに溶媒和して使用したり、例えばフェノレート誘導体をポリ（メチルヒドロシロキサン）主鎖に共有結合的に結合させるような、イオンポリマー錯体に共有結合的に結合して使用するものも含まれる。

溶媒和された塩の場合、アルカリ金属電極の安定性は、対イオンとアルカリ金属電極との間の不可逆的化学反应により生成する不動態化層に依存すると考えられている。しかし、そのような電解質の比較的高いイオン伝導性にもかかわらず

、不動態化現象が電池の寿命を深刻に制限している。

不動態化問題は、フェノレートの使用でなされたように、アニオンを主鎖に共有結合的に結合させることにより、部分的に解決できる。しかし、アニオンがポリマーマトリックスに固定されているとはいえ、これらの試みは、リチウム／フェノレートイオン対の低い解離定数及び／又はあまり良くない系のイオン—溶媒和性質を使用するため、実用的に有用な程度のイオン伝導度を持った電解質には到らなかった。

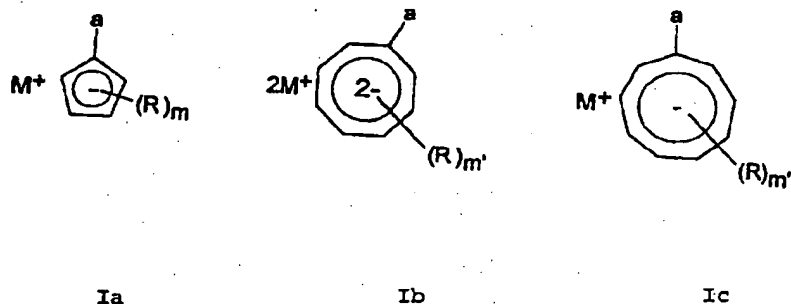
その結果、電極物質との接触にも安定で、かつ電池又は燃料

電池の含有物としての電解質として実用的に使用可能な程度のイオン伝導性を有するイオン—伝導性ポリマーが、必要とされている。

発明の要約

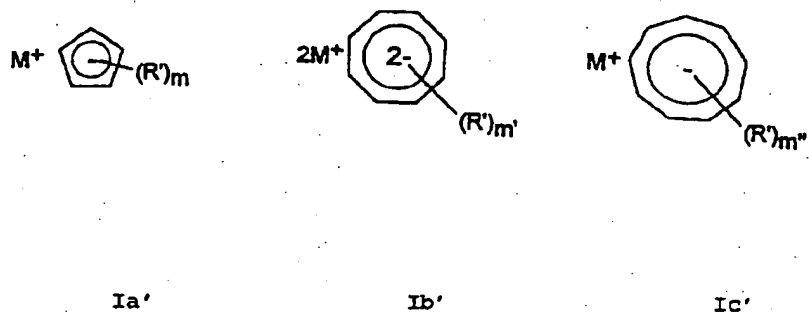
今回、驚くほど高いイオン伝導性を、共有結合した炭素環式アニオン基からなるイオン錯体を含み、そのアニオン基が、芳香性で、かつ少なくとも一つの H^+ イオンの除去によりアニオン形成の結果として芳香性にされるポリマーを使用することを得ることができることを見いだした。芳香族炭素環式アニオン基は、電子求引性基を含む様々な基により置換できる。

特に、本発明は、下記式Ia-Ic



(式中、 M^+ は、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 又は K^+ ； m は、0 から4 の範囲の整数； m' は、0 から7 の範囲の整数； m'' は、0 から8 の範囲の整数であり、各基 R は独立してハロゲン；基 $-CO-O^-$ 、 $-CO-O^-M^+$ 又は $-SO_2-O^-M^+$ (式中、 M^+ は、上記のとおり)；シアノ；ニトロ； C_{1-} 、アルコキシ；任意に置換されたフェニル；任意に置換されたフェノキシ；基

$-\text{CONR}^5\text{R}^6$ (式中、 R^5 及び R^6 は独立して水素、 C_{1-5} アルキル、任意に置換されたフェニル、フェニルカルボニル又は C_{1-6} アルカノイル) ; 基 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ (式中、 R^5 及び R^6 は独立して上記のとおり) ; 基 $-\text{N}(\text{R}^5)-\text{CO}-\text{R}^7$ (式中、 R^5 は上記のとおり、 R^7 は水素、 C_{1-5} アルキル、 C_{2-5} アルケニル、 C_{2-5} アルキニル又は任意に置換されたフェニル) ; 基 $\text{R}^7-\text{CO}-$ 、基 $\text{R}^7-\text{O}-\text{CO}-$ 、基 $\text{R}^7-\text{CO}-\text{O}-$ 又は $\text{R}^7-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ (式中、 R^7 は上記のとおり) ; シクロヘプタトリエンル ; 又は R の一つがイオン錯体 Ia' 、 Ib' 又は Ic'



(式中、 M^+ 、 m 、 m' 及び m'' は上記のとおり、 R' は上記 R と同じ意味を持つ (但し、 R' はイオン錯体 Ia' 、 Ib' 又は Ic' ではない)) ; 又は二つの隣接する炭素原子に結合する二つの基 R は、互いに、3-8 個の炭素原子を有し、少なくとも二つの $\text{C}-\text{C}$ 二重結合を含む二価の脂肪族又は脂環式基 ; カルボニルオキシカルボニル ; カルボニルチオカルボニル ; 又は基 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^7)-\text{CO}-$ (式中、 R^7 は上記のとおり) を形成

してもよく ; 更に "a" で表される遊離結合は、直接又は介在基を通じてポリマー主鎖に結合している)

のうち一つの共有結合したイオン錯体を含むイオン伝導性ポリマーに関するものである。

発明の詳細な説明

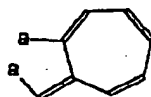
本文中では、用語 " C_{1-5} アルキル" は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 tert -ブチル、 n -ペンチル又はネオペンチルのような炭素原子 1-5 個のアルキル分子を意味する。用語 " C_{2-5}

アルケニル”は、ビニル、アリル、1-、2-又は3-プロペニル、*n*-ブテニル、*sec*-ブテニル、*iso*-ブテニル、*n*-ペンテニル、*sec*-ペンテニル、*iso*-ペンテニルのような炭素原子2-5個の一不飽和炭化水素基を意味する。用語“C₂₋₅アルキニル”は、エテニル、プロピニル、*n*-ブチニル、*sec*-ブチニル、*iso*-ブチニル、*n*-ペンチニル、*iso*-ペンチニルのような、炭素原子2-5個の一つの三重結合を含む炭化水素基を意味する。用語“C₁₋₆アルコキシ”は、一つの酸素原子を媒介として結合したC₁₋₆アルキル基を意味する。用語“C₁₋₆アルカノイル”は、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル又はヘキサノイルのような、炭素原子1-6個を有するアルカン酸より誘導されたアシル基を意味する。

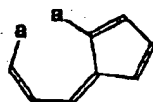
用語“ハロゲン”は、フルオロ、クロロ、プロモ及びヨードを意味する。

用語“任意に置換されたフェニル”及び“任意に置換されたフェノキシ”は、それぞれ置換されていない又は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C₁₋₆アルコキシ、上記の基-CONR⁵R⁶、上記の基-NR⁵R⁶、上記の-N(R⁵)-CO-R⁷、上記のR⁷-CO-、上記の基R⁷-O-CO-、上記のR⁷-CO-O-又は上記の基R⁷-O-CO-O-のような、電子求引性基で置換されているフェニル及びフェノキシ基を意味する。

二つの基Rが二つの隣接する炭素原子と結合し、互いに二価の脂肪族又は脂環式基を形成する場合、そのような二価の基の例としては、1,3-プロペニレン、1-又は2-ブテン-1,4-イレン、1,3-ブタジエン-1,4-イレン、1,3-ペンタジエン-1,5-イレン、5-メチル-1,3-ペンタジエン-1,5-イレン、3-メチル-1,4-ペンタジエン-1,5-イレン、5-メチリデン-1,3-ペンタジエン-1,5-イレン、式



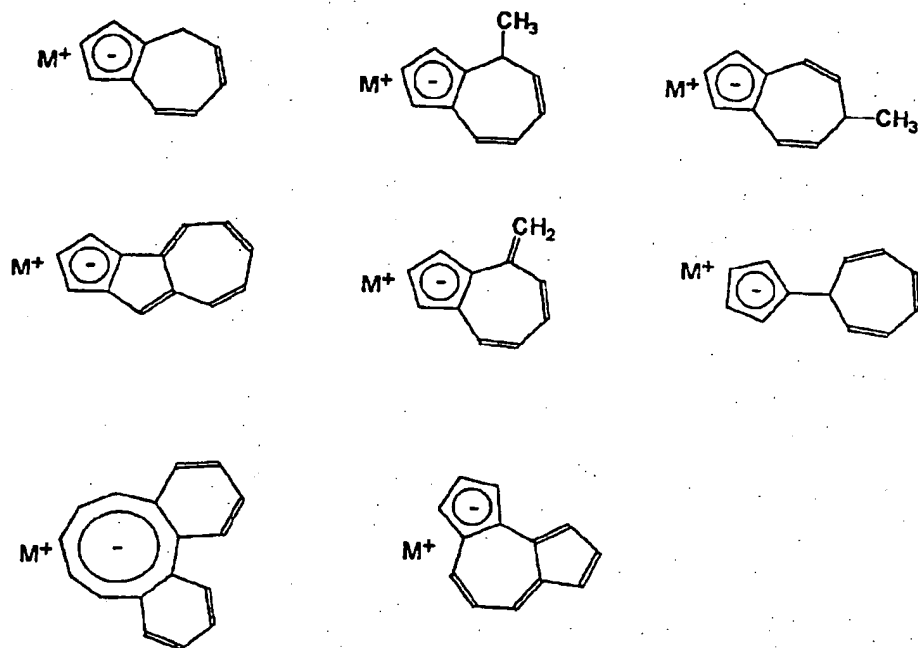
に示すような基及び式



(式中、“a”は自由結合を示す。)

に示すような基がある。

上記の基を形成する隣接する炭素原子に結合した二つの基Rを有する式Ia-Icの共有結合したイオン錯体の、特定の、しかし限定されない例は、以下の通りである：



(式Ia-Ic 中に示されている自由結合“a”は、可能な場所の

いずれに存在してもよい)。

二価の基が、式IaからIc中で環式核と共に、完全な芳香族構造を形成するのなら、特に好ましい。

式Ia-Ic 中のイオン錯体において、共有結合アニオンの好ましい例は、シクロペンタジエニリドイオン、インデニリドイオン及び9-フルオレニリドイオンがあり、特にシクロペンタジエニリドイオンが好ましい。

イオン伝導性ポリマーのイオン伝導度が、イオン-溶媒和ポリマーマトリックスの結晶化によるポリマーのガラス転移点以下の温度で、好ましくない影響を受ける。そのため、本発明のポリマーのガラス転移点 T_g は 273°K 以下、 263°K 以下がより好ましく、最も好ましいのは 253°K 以下で、特に 243°K 以下、とりわけ 233°K 以下、例えば 223°K 以下にするのが好ましい。

イオンを溶媒和できる適当なイオン溶媒和環境の存在が必要条件であり、そのような環境を得るために、イオン溶媒和溶媒が電解質、例えばテトラヒドロフラン又はプロピレンカーボネートに混合できることを確認している。

しかし、イオン伝導性は、ポリマー中のポリ(アルキレンオキシド)分子の存在によっても、向上することが知られており、それ故、そのような分子をポリマー中に存在させることが好ましい。本発明のポリマーは、式 $-(CH(Y)-CH_2-O)_n-$ [式中、Yは水素又はメチルであり、nは選んだポリマー系に応じて2から30の範囲の整数、特に3-10の範囲]の配列を

含むことが、特に好ましい。そのような配列は、ポリマーの主鎖に、又はグラフトされた側鎖基に、又は介在する基のいずれかに存在してもよい。ポリ(アルキレンオキシド)類が、電解質を介してのイオン通路用の適当な寸法で、高分子マトリックス中に管状の構造を形成することが分かった。

ポリマー中のポリ(アルキレンオキシド)分子の正確な組成に応じて、ポリマーの T_g は、存在するポリ(アルキレンオキシド)分子中の結晶ドメインの生成により影響される。そのような影響は、ポリイソブチレンのような本発明のポリマーの混合物で電解質を形成することにより、相殺されることが見出されているが、一方、その効果は、同一の単位からポリ(アルキレンオキシド)分子を生成せず、ポリ(アルキレンオキシド)分子に不均質性の要素を導入することにより除去もしくは本質的に減じられることも考えられる。

式IaからIcのイオン錯体の主な性質が、本発明のポリマーの意外なイオン伝導性性質の原因となっていることから、ポリマーの主鎖は、原則としてどのようなポリマーでもよく、意図したイオン輸送プロセスを直接妨げる官能基、例えば M^+ と強力に結合しうる基又は官能性を実際は含まないような何れのポリマーでも

よい。

排他的な意味ではなく、本発明のポリマーの少なくとも主鎖の一部の基礎を形成しうるポリマーの一般的な種類の例として、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリイソブチレンのようなポリオレフィン誘導体；不飽和酸、例えばアクリル酸、メタク

リル酸、イタコン酸及び、同様にそれらの酸のエステル、ニトリル又はアミドのような誘導体のポリマー、例えばポリアクリル酸、ポリ（ポリエトキシメチルイタコネート）（ $\text{PEO}(n)\text{MI}$ ）、ポリ（ポリエチレングリコールメタクレート）（ PGM ）、ポリ（ヒドロキシエチルアクリレート）；ポリビニルアルコール及びその誘導体であるポリビニルエステル、例えばポリビニルアセテート；ポリ（エチレンアジピン酸）のようなポリエステル誘導体、典型的には、ジアシッド（例えばアジピン酸やテレフタル酸）及びジヒドロキシ化合物（例えばエチレングリコールやプロピレングリコール）より形成される；ポリアミド誘導体、典型的には二酸（例えばアジピン酸やテレフタル酸）及びジアミノ化合物（例えば1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン）より形成される；ポリエチレンイミンのような線状又は分岐状のポリアルキレンイミン；ポリ（ビス（メトキシエトキシエトキサイド）ホスファジン）のような置換ポリホスファジン；ポリ（メチルヒドロシロキサン）の誘導体のような、ポリシロキサン誘導体のような、シリコンポリマー誘導体が挙げられる。

更に、ポリマーは架橋されていても、架橋されてなくてもよく、架橋は、例えば主鎖の反応性基と又はグラフトされた側鎖基と、二つ又はそれ以上の置換性を有する架橋分子との反応；又は紫外線光（任意にベンゾフェノンやベンゾイルパーオキシドのようなUV感受性開始剤の存在下）、X線、ガンマ線又は電子ビーム（EB）の照射による当該分野で知られたどの

ような方法で行ってもよい。

用語“介在する基”は、上述の式Ia-Icのイオン錯体の一方と、ポリマー主鎖の他方の間に存在する何らかの化学分子を意味する。先に議論したように、ポリ

マーのイオン伝導性性質の原因は、式Ia-Icのイオン錯体の性質が主に関係しているため、ポリマー主鎖についても同様に、原則として、介在する基は、意図したイオン輸送プロセスを直接妨げる官能基を実際含まない、どんな2価の化学基又は分子でもよい。

排他的でないが、介在する基の例として、以下のものが挙げられ、様々な式の左手端はポリマー主鎖に結合し、右手端は式Ia-Icのイオン錯体に結合している

:

- (CH₂)_x - (式中、xは1から10の整数) ;
- (CH₂)_x - (フェニル) - (式中、x'は1から10の整数) ;
- O - ;
- O - (フェニル) -
- O - (CH₂)_{x''} - (式中、x''は1から10の整数) ;
- O - (CH₂)_{x'} - (フェニル) - (式中、x'は上記のとおり) ;

及び

- (CH₂)_y - O - CH₂ - CH(OH) - CH₂ - (式中、yは1から10の整数)。

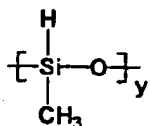
上述の式で、基(フェニル)は、ベンゼン環を意味し、その置換のパターンは1,2-、1,3-又は1,4-で、環の残っている位置

は置換されないか、アニオンの帯電を非局在させうる何らかの基で置換してもよく、例えばシアノ；ニトロ；C₁₋₅アルコキシ；任意に置換されたフェニル；任意に置換されたフェノキシ；基-CONR⁵R⁶ [式中、R⁵及びR⁶は独立して水素、C₁₋₅アルキル、任意に置換されたフェニル、フェニルカルボニル又はC₁₋₆アルカノイルである]；基-NR⁵R⁶ [式中、R⁵及びR⁶は独立して上記のとおり]；基-N(R⁵)-CO-R⁷ [式中、R⁵は上記のとおり、R⁷は水素、C₁₋₅アルキル、C₂₋₅アルケニル、C₂₋₅アルキニル又は任意に置換されたフェニル]；R⁷が上記のとおり、基R⁷-CO-、基R⁷-O-CO-、基R⁷-CO-O-又は基R⁷-O-CO-O-が挙げられる。

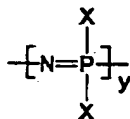
ポリマーの他の具体例として、先に議論した式-(CH(Y)-CH₂-O)_n。

一の配列は、式Ia-Icのイオン錯体とポリマー主鎖の間で介在する基からなる。

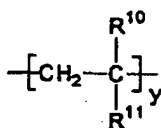
ポリマーの主鎖は、以下のポリマーの例の一つより誘導されたものであるが、これに限定して解釈すべきでない。実施例には、ポリマーの基本構造が、反復単位を示すことにより与えられ、しかし式Ia-Icのイオン錯体基又はイオン錯体基を含む基の場所は示していない。それ故、主鎖は次の式II、III又はIVのポリマー主鎖から誘導される。



II



III



IV

(式中、Xはハロゲン； R^{10} 及び R^{11} は独立して水素、炭素原子1-3個を有するアルキル、カルボキシ、炭素原子1-3個を有するカルボキシアルキル、フェニル、基 $-(\text{OCH}(\text{Y})\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 又は基 $-(\text{OCH}(\text{Y})\text{CH}_2)_n\text{OR}^{12}$ [式中、Yは水素又はメチル、nは2から30の範囲の整数、 R^{12} は C_{1-3} のアルキル]；yは3から 10^4 、好ましくは3から 10^3 、例えば3から500の範囲の整数)

式II中で、シリコン結合した水素の位置に一般的に、水素シリコン結合の反応性の結果、介在する基又はイオン錯体又は代わりにグラフトされた側鎖が挿入されている。同様に、式III中で、ハロゲン原子の位置に、リン-ハロゲン結合の反応性の結果、介在基又はイオン錯体又は代わりにグラフトされた側鎖が、一般的に挿入されている。式IV中では、 R^{10} 及び/又は R^{11} 中のどこかに、介在する基又はイオン錯体又は代わりにグラ

フトされた側鎖が、一般的に挿入されている。

本発明のポリマーは、代表的には本発明のポリマーが誘導されるポリマーのタイプが通常製造されるやり方と類似の公知の重合法により適宜置換されたモノマー類から製造することができる。しかし、ポリ（エチレングリコール）エーテル及びポリ（メチルシロキサン）類のような場合には、イオン錯体又はそれらを含む分子又はグラフトされた側鎖基を、構造中に適当な官能基を有する既存のポリマーへ導入するのが、より実用的である。介在する基又はグラフトされた側鎖基を導入できる種類の試薬の一例としては、その二重結合が式IIのポリメチルヒドロシロキサンと反応してヒドロシリル化反応で水素を置換することができるポリ（エチレングリコール）アリルメチルジエーテルが挙げられる。

適当に変性されたモノマーからの本発明のポリマーを製造するのに、実際上の重合は、問題のポリマーに関連した既知の重合と同様の方法で、触媒、助開始剤、溶媒、プロトントラップ等を使用し、M.P.ステーブンス著、“Polymer Chemistry”、Oxford University Press、1990年のようなポリマー分野で標準的な作業を参考にして、一般的に行われる。同様に、ポリマーがポリ（アルキレンオキシド）分子を含む場合、立体的なヒンダードフェノール誘導体のような酸化防止剤を、ポリマー分解を防ぐため、重合反応の終了時に加えると都合がよい。

同様に、モノマーを、以下に例示されるような標準の有機化学方法により変性してもよい。

それ故、エーテル官能基がポリ（アルキレンオキシド）型、特にポリ（エチレンオキシド）型であるポリ（ビニルエーテル）類（PVE）を作るためのモノマーは、例えばエチルビニルエーテルと適当なポリ（エチレングリコール）モノメチルエーテルの混合物を、触媒として酢酸水銀(II)存在下還流温度で加熱することにより得られる^(15, 16)。アリル化されたPVEを作るためのエチレングリコールアリルビニルジエーテルは、アリルアルコールと（2-クロロエチル）ビニルエーテルから、水酸化カリウムのような強塩基の存在下、任意にジメチルスルフォキシド(DMSO)のような非プロトン性溶媒の存在下高い温度、一般的には75℃から85℃で、製造できる⁽¹⁵⁾。

ポリ（アルキレンオキシド）類又はフェノール類のような、不飽和酸とアルコールのエステルのモノマーは、一般的にイタコン酸のような不飽和酸と、適当なポリ（アルキレンオキシド）又はその適当なポリ（エチレングリコール）やポリ（エチレングリコール）モノメチルエーテルのようなその誘導体と、又は適当なフェノールと、又はそれらの混合物とを、例えばp-トルエンスルホン酸触媒の存在下、トルエンなどを溶媒とし、加熱還流する酸触媒エステル化により作られる^(17,18,19,20)。

変性したモノマーを重合する時、他の変性されていない、不飽和のコモノマー、例えばイソブチレンやスチレンも含めることができる。

上述のポリ（メチルシロキサン）のポリマー製造のために適当な原料は、ポリ（メチルヒドロシロキサン）であり、次いで

ポリ（エチレングリコール）アリルメチルジエーテル又はアリルグリシドエーテル又はスチレン又はそれらの混合物と白金触媒の存在下、反応させてもよい⁽²¹⁾。原料として使用されるポリ（エチレングリコール）アリルメチルエーテルは、任意にテトラヒドロフラン（THF）のような非プロトン性溶媒中、40℃から70℃の温度で、アリルクロライドと適当なポリ（エチレングリコール）モノメチルエーテルのナトリウム塩との反応により製造できる⁽¹⁰⁾。同様にして、ポリ（エチレングリコール）モノメチルエーテルとフェノールは、触媒としてオクタン酸亜鉛の存在下、ポリ（メチルヒドロシロキサン）上にグラフトさせることができる⁽²²⁾。これらの反応は、室温で行ってもよく、任意にTHFのような非プロトン性溶媒中で行ってもよい。しかし、オクタン酸亜鉛を使用すると、変更されたソックスレープロセスにより、生じたポリマーからそれを除去する必要がある。

また、ポリ（アルキレンオキシド）マトリックスは、式Ia-Ic、即ち、ポリ（メチルシロキサン型）のポリマーと、1)ポリ（エチレングリコール）メチルビニルジエーテルとエチレングリコールアリルビニルジエーテルとの共重合体；2)ポリ（エチレングリコール）-架橋化ジ-（ポリ（エチレングリコール）モノメチルエーテル）-ポリホスファジン（DPP）；又は3)ポリ（エチレングリコール）-架橋化ポリ（ジ-ポリ（エチレングリコール）モノメチルエーテル）イタコネー

ト(PPI)のイオン錯体を含む本発明のポリマーを混合することにより作ることができる。更に、ポリ(エチレングリコール) - 架橋化DPP、ポ

リ(エチレングリコール) - 架橋PPI 及びアリル化されたPVEの混合物を、同じ目的で利用してもよい。アリル化されたPVEの場合、架橋反応は、ポリ(メチルヒドロシロキサン)中のSi-H結合とアリル化されたPVE共重合体の二重結合との間で起こる。

DPP、ポリ(エチレングリコール) - 架橋DPP 又はフェニル化DPPは、240-260℃でのジクロロホスファジンの開環反応、続いてテトラ-*n*-ブチルアンモニウムプロマイド存在下ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテル、ポリ(エチレングリコール)、フェノール又はそれらの混合物のナトリウム塩と反応させることにより作ることができる。反応は、任意にTHFのような非プロトン性溶媒中で60℃から80℃の間の温度で、行うことができる^(7,8,9)。

PVE-型、ポリアルケン(ポリイソブチレン(PIB)のような)型、ポリスチレン型又はそれらの組合わせのポリマーは、カルボカチオン性重合法により作ることができる。関連した原料を、そのような重合反応の典型的な例として、40/60(v/v)のメチルシクロヘキサン/ジクロロメタン溶媒系中、2,6-ジ-*tert*-ブチルピリジンのようなプロトントラップの存在下、塩化チタン(IV)と1,3-ジ-(2-メトキシ-2-プロピル)-5-*tert*-ブチルベンゼンの初期錯体と反応させること、及び他の典型的例として、BF₃Et₂Oを開始剤として-70℃から-90℃の範囲の温度でジクロロメタン中で重合させる^(12,13,14,15,16)。

イタコン酸ジエステルモノマーのような不飽和酸エステルモノ

マーの重合は、ラジカル開始剤として α , α -アゾビスイソブチロニトリルを使用し、50℃から60℃の温度で行うことができる^(17,18,19,20)。

フェノール及び/又はスチレン基を有するポリマーは、更にアルキルリチウム(ブチルリチウム(BuLi)等)にてリチウム化し、適当な化学化合物と反応して、ポリマー前駆体に式Ia-Icのイオン錯体を導入してもよい。そのような化合物の一例としては、シクロペンタジエニル基をフェニル基に導入するための、2-シク

ロペンテン-1-オンがある。次いで、イオン錯体は、ポリマー上の前駆体基と、例えば、アルキルリチウム（メチルリチウム (MeLi) 又は BuLi 等）のような金属化試薬が反応することにより生成し、次いでリチウムシクロペンタジエニリド基錯体が得られる^(3,4,5,6)。

イオン-錯体は、所望のイオン錯体基の金属塩を、反応するための適当な置換基を有するポリマーに加えることにより、ポリマーに導入してもよい；一例として、リチウムシクロペンタジエニリド (LiCp) と、グラフトされたアリルグリシジルエーテル基を有したポリ（メチルヒドロシロキサン）上のエポキシ基との反応がある。

本発明の別の観点としては、本発明のポリマーを電解質に含む電池又はプロトン交換膜燃料電池がある。燃料電池は必要があれば、 M^+ が H^+ であるポリマーが使用され、一方電池には M^+ が Li^+ 、 Na^+ 又は K^+ のポリマーが使用される。本発明のポリマーは、電気クロム表示装置、“スマート・ウィンド

ウ”表示装置、電気化学的センサー、イオン交換マトリックス（例えば海水脱塩装置等）、化学電池、スーパーコンデンサー及び水素濃縮個別装置のような、他の電気化学的装置にも使用できる。

本発明による電池又は燃料電池は、当該分野において当業者に本質的に知られた方法で設計できる。例えば、“Polymer Electrolyte Reviews” 1 及び 2 巻、Ed. J.R. MacCallum & C.A. Vincent 著、Elsevier Applied Science、1989年；“Electrochemical Science and Technology of Polymer”、2 巻、Ed. R.G. Linford、Elsevier Applied Science、1990年；Fiona M. Gray、“Solid Polymer Electrolytes”、VCH Publishers、1991年；及び A.J. Appleby & F.R. Foulkes 著、“Fuel Cell Handbook”、Van Nostrand, New York、1989年に述べられている。

それ故、本発明の電池の典型的な例は、対象となるアルカリ金属の箔、例えば厚さ $40-100\mu$ のリチウム箔のシートを積層したニッケル箔のシート（電流集電装置として利用される）から構成される負極を含む。次いで、電解質は、一般的にポリマー電解質の厚さが、 $20-100\mu m$ の範囲の、アルカリ金属箔上に積層される。

。

最後に、正極は負極ラミネートと逆の、電解質の表面上に積層される。アルカリ金属イオンの電解質を通り抜けて輸送された結果生じるアルカリ金属原子を収納可能とするため、正極は一般的に TiS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 CoO_2 のようなインターカレーション材料からなり、イオンが電子を受け取った際、イオ

ン輸送から生ずるアルカリ金属原子は、正極材料の結晶格子中の空位にインターカレーションされる。十分な導電率を有する正極を得るために、インターカレーション材料は、一般に、導電性であるが、電気化学的には不活性な炭素、例えば黒鉛及びコークスのような粒子と混合され、更にイオン伝導性ポリマーを部分的に含む。

負極、電解質及び正極の積層体全体の厚さは、いろいろな因子に依存するが、一般的には最大2mm までである。円筒型の電池を提供するために、上記ラミネートは簡単には、適当な絶縁層と電気接合とを備え、及び適当な形、例えばシリンダー中に折り曲げるか巻回し、適当なケーシングに入れられる。

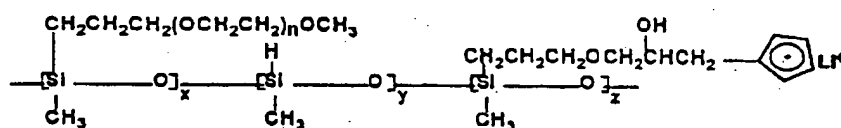
本発明によるプロトン交換膜燃料電池の典型的な例は、一対のテフロンコートされた炭素ガス拡散電極からなり、該電極は両側を白金化、即ち極小の白金粒子で被覆した本発明によるプロトン導電性ポリマー膜の両面に積層されている（参考、M.S.Wilson & S. Gottesfeld、(Electronics Research Group、Los Alamos National Laboratory、USA)、Thin-film Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells、Journal of Applied Electrochemistry, 22 (1992) 1-7）。全体の系はケーシングに封入され、水素又は水素含有ガス（又はメタン）を膜の負極側に導入し、一方、酸素又は酸素含有ガスが膜の正極側に導入される。

本発明のイオン導電性ポリマー錯体を含むイオン導電性膜を製造する方法と同様に本発明のポリマーを作る方法を、以下の限

定的でない実施例により更に詳細に説明する。

すべての反応を、乾燥し酸素除去した溶媒中、及び乾燥し不活性な雰囲気（ N_2 又は Ar ）中で行った。

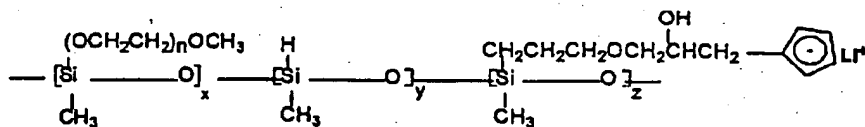
実施例 1



の製造

ポリメチルヒドロシロキサン (1.18g, $5.2 \cdot 10^{-4}$ モル (PS120))、ポリエチレングリコールアリルメチルジエーテル (2.12g, $5.4 \cdot 10^{-3}$ モル (MW=391)) 及びアリルグリシジルエーテル (0.45g, $3.9 \cdot 10^{-3}$ モル) のテトラヒドロフラン溶液 (40 ml) を 50ml のエルレンマイヤーフラスコに入れた。反応は、 $7.5 \mu\text{l}$ のプラチナージビニルテトラメチルジシロキサン錯体をマイクロシリンジで溶液に加えることにより触媒作用を生じさせた⁽²⁾。混合物を 72 時間攪拌し、次いで EO/Li⁺ の比約 15 に相当するリチウムシクロペンタジエニリド (0.22g, $3.0 \cdot 10^{-3}$ モル) を加えた。溶液を更に 24 時間攪拌し、ガラス板上に注型した。溶媒の蒸発後、生成したポリマー膜 (厚さ約 0.25mm) を高減圧下で乾燥させた。錯体の伝導度はソーラートロン (Solartron) 1260 AC 伝導度メーターにより測定し、室温で $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

実施例 2

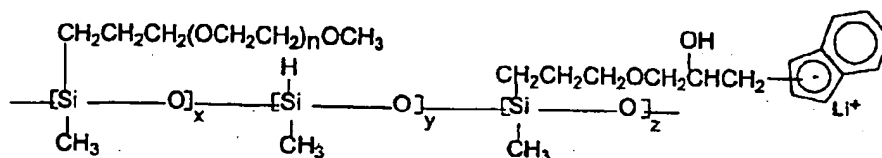


の製造

ポリメチルヒドロシロキサン (1.25g, $5.5 \cdot 10^{-4}$ モル (PS120)) 及びポリエチレングリコール 350 モノメチルエーテル (2.20g, $6.3 \cdot 10^{-3}$ モル) のテトラヒドロフラン溶液 (40ml) を 50ml のエルレンマイヤーフラスコに入れた。反応は、オクタン酸亜鉛 25mg を溶液に加えることにより触媒作用を生じさせた⁽²⁾。混合物を、24 時間攪拌し、次いでアリルグリシジルエーテル (0.39g, $3.4 \cdot 10^{-3}$ モル) 及び触媒化用の $5 \mu\text{l}$ のプラチナージビニルテトラメチルジシロキサン錯体を触媒

作用を加えた⁽²⁾。混合物を、48時間攪拌し、次いでEO/Li⁺比約20に相当するリチウムシクロペンタジエニリド(0.16g, $2.3 \cdot 10^{-3}$ モル)を加えた。溶液を更に24時間攪拌し、ろ過してガラス板上に注型した。溶媒の蒸発後、生成したポリマー膜(厚さ約0.25mm)を高減圧下で乾燥させた。錯体の伝導度は、室温で $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

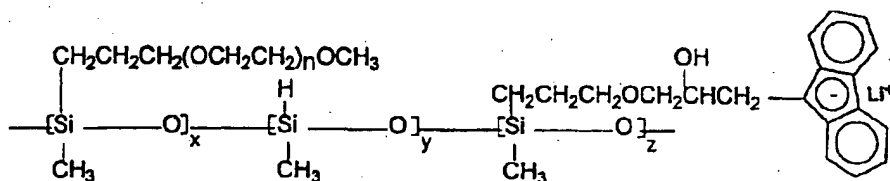
実施例 3



の製造

ポリメチルヒドロシロキサン(1.38g, $6.1 \cdot 10^{-4}$ モル(PS120))、ポリエチレングリコールアリルメチルジエーテル(2.92g, $7.5 \cdot 10^{-3}$ モル(MW=391))及びアリルグリシジルエーテル(0.37g, $3.2 \cdot 10^{-3}$ モル)のテトラヒドロフラン溶液(40ml)を50mlのエrlenmeyerフラスコに入れた。反応は、 $7.5 \mu\text{l}$ のプラチナージビニルテトラメチルジシロキサン錯体をマイクロシリンジで溶液に加えることにより触媒作用を生じさせた⁽²⁾。混合物を15時間攪拌し、次いでEO/Li⁺比約20に相当するリチウムインデニリド(0.33g, $2.7 \cdot 10^{-3}$ モル)を加えた。溶液を更に8時間攪拌し、ろ過してガラス板上に注型した。溶媒の蒸発後、生成したポリマー膜(厚さ約0.25mm)を高減圧下で乾燥させた。錯体は紫色で、その伝導度は、室温で $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

実施例 4



の製造

ポリメチルヒドロシロキサン(1.35g, $5.9 \cdot 10^{-4}$ モル(PS120))、ポリエチレングリコールアリルメチルジエーテル(2.84g, $7.3 \cdot 10^{-3}$ モル(MW=391))及びアリル

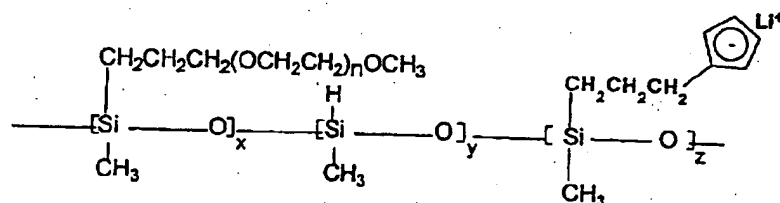
グリシジルエーテル(0.36g, $3.2 \cdot 10^{-3}$ モル)のテトラヒドロフラン溶液(40ml)を50ml

のエrlenmeyerフラスコに入れた。反応は、 $7.5 \mu^1$ のプラチナ-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を加えることにより触媒作用を生じさせた⁽²⁾。混合物を20時間攪拌し、次いでEO/Li⁺比約20に相当にするリチウムフルオレニリド(0.45g, $2.6 \cdot 10^{-3}$ モル(9-リチウムフルオレン))を加えた。溶液を更に7時間攪拌し、ろ過してガラス板上に注型した。溶媒の蒸発後、生成したポリマー膜は粘稠な紫色液体であった。

上述のように製造した錯体は、リチウムシクロペンタジエニリド(実施例1)及びリチウムフルオレニリドの混合物の混塩を含み、固形錯体であった。(全含有塩量の)20-80モル%のリチウムフルオレニリド(LiFl)を含む錯体の伝導度測定の結果を、次の表に示してある。伝導度は明らかにリチウムフルオレン含量が増えるに従って、減少している。

| %LiFl | 伝導度(S cm ⁻¹) |
|-------|--------------------------|
| 20 | $1.0 \cdot 10^{-6}$ |
| 60 | $7.4 \cdot 10^{-7}$ |
| 80 | $4.7 \cdot 10^{-7}$ |

実施例5



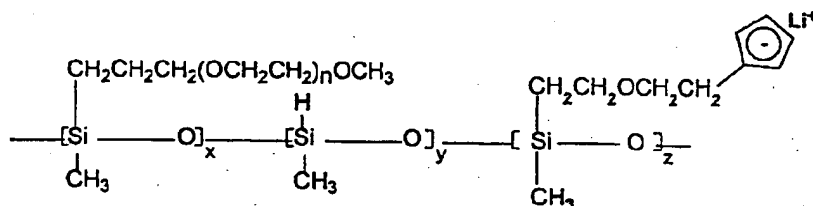
の製造

9.5gのポリメチルヒドロシロキサン($4.2 \cdot 10^{-3}$ モル(PS120))

及び20.1gのポリエチレングリコールアリルメチルジエーテル($4.8 \cdot 10^{-2}$ モル(MW=415))を100mlのメスフラスコ中で、約70mlのテトラヒドロフランに溶かした

。成分間の反応は、 $25\mu\text{l}$ のプラチナ-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体をマイクロシリンジで溶液に加えることにより触媒作用を生じさせた⁽²⁾。混合物を5時間攪拌し、次いで100.0mlに希釈した(PMHS/PEG-マトリックス溶液)。EO/Li⁺比約10のポリマー膜を以下のようにして製造した：15.0mlのPMHS/PEG-マトリックス溶液を50mlのエレンマイヤーフラスコに入れ、次いで7mlのテトラヒドロフランに溶かした $5.7 \cdot 10^{-3}$ モルのリチウムアリル-シクロペンタジエニリドを加えた。溶液を約30mlに希釈し、15時間攪拌し、更に約40mlに希釈し、ろ過してガラス板上に注型した。溶媒の蒸発後、生成したポリマー膜(厚さ約0.25mm)を高減圧下で乾燥させた。錯体は茶色でろう状であった。その伝導度は、室温で $2.7 \cdot 10^{-5}\text{Scm}^{-1}$ であった。

実施例 6



の製造

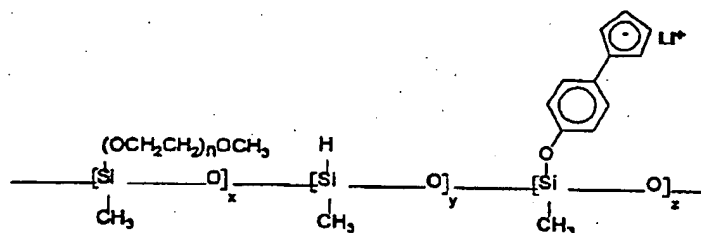
23.7g のポリメチルヒドロシロキサン($1.0 \cdot 10^{-2}$ モル(PS120))及び50.1g のポリエチレングリコールアリルメチルジエーテル(0.121モル(MW=415))を250mlのメスフラスコ中で、約15

0mlのテトラヒドロフランに溶かした。成分間の反応は、 $100\mu\text{l}$ のプラチナ-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体をマイクロシリンジで溶液に加えることにより触媒作用を生じさせた⁽²⁾。混合物を15時間攪拌し、次いで250.0mlに希釈した(PMHS/PEG-マトリックス溶液)。

15.0mlのPMHS/PEG-マトリックス溶液を50mlのエレンマイヤーフラスコに入れた。1.0mlのテトラヒドロフランに溶かした0.12gのポリエチレングリコールジアリルエーテル($4.4 \cdot 10^{-4}$ モル(MW=282))を加えることによりポリマーを架橋させた。4時間攪拌した後、EO/Li⁺比約15に相当する約 $3.9 \cdot 10^{-3}$ モルの2-(リ

チウムシクロペンタジエニリド) エチル-ビニルエーテルの8.3ml テトラヒドロフラン懸濁液を混合物に加えた。溶液を約40mlに希釈し、15時間攪拌し、ろ過してガラス板上に注型した。溶媒の蒸発後、生成したポリマー膜(厚さ約0.25mm)を高減圧下で乾燥させた。錯体は茶色で、その伝導度は室温で $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

実施例7



の製造

40gのポリメチルヒドロシロキサン ($1.8 \cdot 10^{-2}$ モル (PS120)) を 70g のポリエチレングリコール 350 モノメチルエーテル (0.2

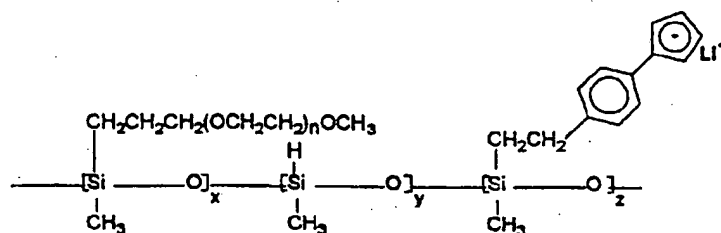
0 モル) 及び 10g のフェノール (0.11 モル) と混ぜた。混合物を 300ml テトラヒドロフランに溶かし、0.5 リットルの三口フラスコ中に入れた。反応は、オクタン酸亜鉛 100mg を溶液に加えることにより触媒作用を生じさせ⁽²⁾、混合物を、室温で 72 時間攪拌した。N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) 及び 20ml の 10M ブチルリチウム溶液を加えることによりポリマーをリチウム化した^(3, 4, 6)。溶液を一晩加熱還流し、次いで溶媒をロータリーエバポレーターにて除いた。生成したポリマー (黄色液体) を 100ml のメチルシクロヘキサンにて三回洗浄し、高減圧下で乾燥させた (収率 91.3g (75%))。

リチウム化されたポリマーの試料 26g を、100ml テトラヒドロフランに溶かした。混合物を氷浴中にて攪拌及び冷却し、2.5ml の 2-シクロペンテン-1-オンを加えた⁽³⁾。溶液は直ちに橙色になったが、その後 100 時間攪拌している間に、ゆっくりと深赤色に変わった。溶媒をロータリーエバポレーターにて除き、ポリマーはビーズとして沈澱した。

3g のビーズを、24 時間攪拌することにより 75ml のテトラヒドロフラン中に懸濁

させた。次いでそれらを、EO/Li⁺ 比約20に相当するように0.25mlの10M ブチリチウム溶液で処理した⁽³⁾。懸濁液をガラス板上に注型し、溶媒の蒸発後に生成したポリマー膜を高減圧下で乾燥させた。錯体の伝導度は室温で $7.1 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

実施例 8



の製造

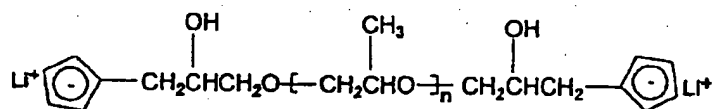
40gのポリメチルヒドロシロキサン($1.8 \cdot 10^{-2}$ モル(PS120))を78g のポリエチレングリコールアリルメチルジエーテル(0.20 モル(MW=391))及び11g の新しく蒸留したスチレン(0.11 モル)と混ぜた。混合物を300ml テトラヒドロフランに溶かし、0.5 リットルの三口フラスコ中に入れた。反応は、 $25 \mu\text{l}$ のプラチナジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を溶液に加えることにより触媒作用を生じさせ、混合物を室温で72時間攪拌した。ポリマーは40mlのTMEDA 及び20mlの10 M ブチリチウム溶液を加えることによりリチウム化した^(2,4,6)。溶液を一晩加熱還流し、次いで溶媒をロータリーエバポレーターにて除いた。生成したポリマー(橙色液体)を100ml のメチルシクロヘキサンにて三回洗浄し、高減圧下で乾燥させた(収量109.9g(82%))。

リチウム化されたポリマーの試料28g を、100ml テトラヒドロフランに溶かした。混合物を氷浴中にて攪拌及び冷却し、2.5ml の2-シクロペンテン-1-オンを加えた⁽³⁾。溶液は直ちに赤色になったが、100 時間攪拌している間に、その後ゆっくりと茶色に変わった。溶媒をロータリーエバポレーターにて除き、ポリマーはビーズとして沈殿した。

4gのビーズを、24時間攪拌することにより75mlのテトラヒド

ロフラン中に懸濁させた。次いでそれらを、 EO/Li^+ 比約20に相当するように0.30 mlの10M ブチルリチウム溶液で処理した⁽³⁾。懸濁液をガラス板上に注型し、溶媒の蒸発後に生成したポリマー膜を高減圧下で乾燥した。錯体の伝導度は室温で $9.1 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

実施例 9



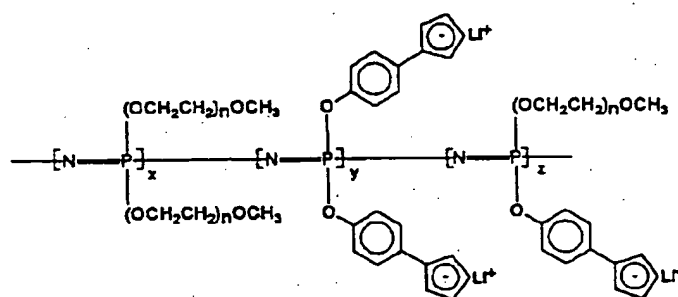
の製造

1.04g($1.4 \cdot 10^{-2}$ モル)のリチウムシクロペンタジエニドを100ml のメスフラスコ中に秤取り、約50mlのテトラヒドロフラン中に溶かし、4.87g($7.6 \cdot 10^{-3}$ モル)のポリ(プロピレンオキシド)デグリシジルエーテルを加えた。混合物を24時間攪拌し、次いで100ml に希釈した(PPO溶液)。

0.74g のポリメチルヒドロシロキサン($3.3 \cdot 10^{-4}$ モル(PS120))、2.70のポリエチレングリコールアリルメチルジエーテル($4.6 \cdot 10^{-3}$ モル(MW=591))及びアリルグリシジルエーテル(0.13g, $1.1 \cdot 10^{-3}$ モル)のテトラヒドロフラン溶液を50ml エルレンマイヤーフラスコ中で調製した。炭素-炭素二重結合とシリコン-水素結合が存在する反応は、 $5.0 \mu\text{l}$ のプラチナ-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体をマイクロシリンジで溶液に加えることにより触媒作用を生じさせた⁽²⁾。混合物を15時

間攪拌し、次いで EO/Li^+ 比約20に相当するように24mlのPPO溶液を加えた。溶液を更に8 時間攪拌し、ガラス板上に注型した。溶媒の蒸発後に生成したポリマー膜(厚さ約0.25mm)を高減圧下で乾燥させた。錯体は赤色で、二層に分離したようであった。優勢層の伝導度は室温で $5.4 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

実施例 10



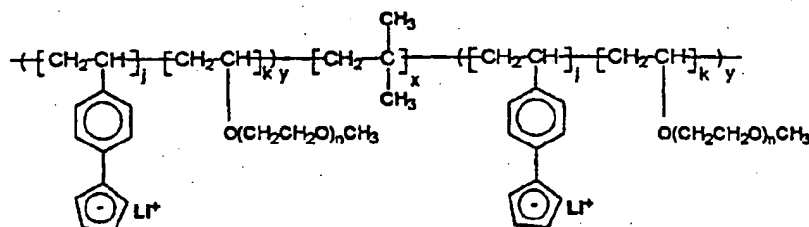
の製造は、以下に示す方法で行うことができる：

12.5g のホスホロニトリルクロライド($\text{Cl}_6\text{N}_3\text{P}_4$)を250℃にて開環重合により重合させた⁽⁷⁾。生成したポリジクロロホスファジンを300ml のテトラヒドロフラン中に溶かし、これを0.5時間かけて1.0リットル三口フラスコ中で攪拌している27.4g のトリエチレングリコールモノメチルエーテル (ポリオキシエチレン-3-メチルエーテル(0.15モル)) のナトリウム塩及び0.53g のポリエチレングリコール200($2.1 \cdot 10^{-3}$ モル)のジナトリウム塩の200ml テトラヒドロフラン懸濁液に加えた。反応はテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドの存在下で行われ、全置換ポリマーが得られた⁽⁸⁾。混合物を、更に24時間還流し、次いで100ml のテトラヒドロフランに懸濁させた7.7g のフェノールのナトリウム塩を加えた。混合物を更に24時間加熱

還流し、次いで室温に冷やした。ポリマーをヘプタン中で沈澱物として回収した。

次いで、生成したポリマーはリチウム化され、シクロペンタジエンにてグラフトされ、実施例7及び8に示したのと同様な方法で、錯体にする。

実施例11



の製造は、以下に示す方法で行うことができる：

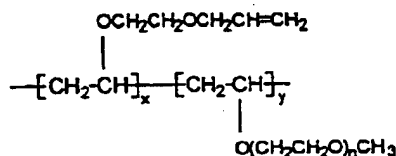
ランダム共重合体又はブロック共重合体中のPVE-型、ポリアルカン、ポリスチレン又はそれらの混合物のポリマーは、1,3-ジ-(2-メトキシ-2-プロピル)-5-tert-ブチルベンゼンを開始剤とし、塩化チタン(IV)を助開始剤として、カルボカチオン性重合を行うことにより製造される。理想的な溶媒系は、メチルシクロヘキサン及びジクロロメタンの40:60(v/v)混合物であってもよい^(12,13,14)。重合は、-78℃で、ドライアイスと混合されたイソプロピルアルコールからなる冷却浴中で行われる。2,6-ジ-tert-ブチルピリジンのようなプロトントラップ及びDMAのような電子供与体を任意に使用してもよい。生成したポリマーは、ソックスレー抽出器でエチルメチルケトンで溶離剤としてホモポリマーにするため洗浄する。精製したポリマーの見かけの平均分子量を、ポリイソブチレン、ポリスチレン及び

び/又はポリ(エチレングリコール)を標準とし、実際の組成に応じてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定してもよい^(12,13,14)。

ポリイソブチレンのミドルブロック及びポリスチレン-コーポリ(エチレングリコール)メチルビニルジエーテルのランダムエンドブロックを含むブロックポリマーは、開始剤、プロトントラップ及び当該分野よりイソブチレンの溶液を調製することにより前記系でリビングカルボカチオン性重合により製造される。重合は系に助開始剤溶液を加えることにより開始される。少ししてから(一般的には1-5時間)、電子供与体を加え、次いでポリ(エチレングリコール)メチルビニルジエーテル及びスチレンの溶液を加える。重合は、更に2-3時間後、メタノールにて停止される^(12,14)。

ポリマーはリチウム化され、シクロペンタジエンにてグラフトされ、実施例7及び8に示したのと同様な方法で、錯体にする。

実施例12



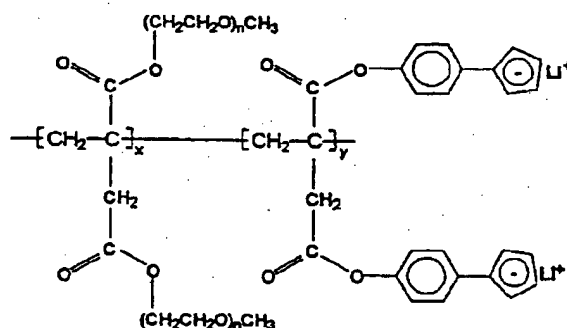
の製造は、以下に示す方法で行うことができる：

ポリ（エチレングリコール）メチルビニルジエーテル及びエチレングリコールアリルジエーテル（アリル化されたPVE）⁽¹⁵⁾。

¹⁶⁾ のランダム共重合体を、実施例11に述べたのと同じ方法で、開始剤、プロトントラップ及び当該分野による前記モノマーの溶液を調製し、リビングカルボカチオン性重合により製造する。重合は系に助開始剤溶液を加えることにより開始される。一般的には1-5 時間後、重合はメタノールにて停止される^(12, 13, 14)。

イオン伝導度は生成した共重合体と本発明のポリ（メチルヒドロシロキサン）誘導体（実施例1および2）のようなイオン錯体を有するポリマーを混ぜることにより得ることができる。この場合、架橋反応は、ポリ（メチルヒドロシロキサン）中のSi-H結合とアリル化されたPVEの二重結合の間に起こる。

実施例13



の製造は、以下に示す方法で行うことができる：

イタコン酸エステルモノマーを、イタコン酸をp-トルエンスルホン酸を触媒とし、トルエンを溶媒として使用し、適当な原料アルコールと還流温度で酸触媒によるエステル化により製造してもよい。ポリエチレングリコール350 モノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル及びフェノールの

ようなアルコールを、モノマー製造に使用してもよい。対応するイタコン酸エステルとしては、ジ-エトキシ(7,2)-メチルイタコネート、ジ-エトキシ(3)-メチ

ルイタコネート及びジフェニルイタコネートがある。未反応アルコールは水とトルエン溶液で数回洗浄して除かれる。次いで、必要なモノマーは、トルエン溶液を硫酸マグネシウムにて乾燥し、共沸蒸留することにより得られる^(17,18,19,20)。

ジーエトキシ(7,2)-メチルイタコネート、ジーエトキシ(3)-メチルイタコネート及びジフェニルイタコネートの混合物を0.5 リットルのフラスコに入れる。 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として使用し、一週間340Kで系を加熱してモノマーを重合させる。生成したポリマーは、クロロホルムに溶かし、ジエチルエーテルから沈澱させ、24時間真空で乾燥する^(17,18,19,20)。

次いで、ポリマーはリチウム化され、シクロペンタジエンにてグラフトされ実施例7及び8に示したのと同様な方法で、注意深く精製し乾燥したジクロロメタンを溶媒として錯体を形成してもよい。

$y=0$ の場合、イオン伝導度は生成したポリ(ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテル)イタコネートと本発明のポリ(メチルヒドロシロキサン)誘導体(実施例1および2)のようなイオン錯体を有するポリマーとを混ぜることにより得ることができる。

参考文献

- 1 Gray, F.M.: "Solid Polymer Electrolytes - Fundamentals and Technological Applications", VHC Publishers Inc. 1991.
- 2 Anderson, R., Arkles, B., and Larson, G.L.: "Silicon Compounds - Register and Review", Petrarch Systems Inc. 1987.
- 3 Bonds, W.D., Brubaker, Jr., C.H., Chandrasekaran, E.S., Gibbons, R.H. and Kroll, L.C.: "Polystyrene Attached Titanocene Species - Preparation and Reactions", J. Am. Chem. Soc. 97(8), 2128 (1975).
- 4 Fyles, T.M. and Leznoff, C.C.: "The Use of Polymer Supports in Organic Chemistry V. The Preparation of Monoacetates of Symmetrical Diols", Can. J. Chem. 54, 935 (1976).
- 5 Grubbs, R.H. and Shiu.Chin, H. Su: "The Preparation of Polymeric Organophosphorous Ligands for Catalyst Attachment", J. Organom. Chem. 122, 151 (1976).
- 6 Broaddus, C.D.: "Homogenous Metalation of Alkylbenzenes", J. Org. Chem. 35, 10 (1970).
- 7 Allcock, H.R., Austin, P.E., Neenen, T.X., Sisko, J.T., Blonsky, P.M. and Shriver, D.F.: "Polyphosphazenes with Etheric Side Groups: Prospective Biomedical and Solid Electrolyte Polymers", Macromolecules 19, 1508 (1986).
- 8 Blonsky, J.T. and Shriver, D.F.: "Polyphosphazenes Solid Electrolytes", J. Am. Chem. Soc. 106, 6854 (1986).
- 9 Tonge, J.S. and Shriver, D.F.: "Increased Dimensional Stability in Ionically Conducting Polyphosphazenes systems", J. Electrochem. Soc. 134, 269 (1984).

- 10 Feldstedt, J.: "Syntese og Karakterisering af Solventfrie Elektrolytter", DTH Kemisk Lab. A, Denmark 1991.
- 11 Skotheim, T.A., Yoshiyuki, O. and Hung Sui, L.: European Patent Application Publ. No. 0376466.
- 12 Kennedy, J.P. and Iván, B.: "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice.", Hanser Publishers, 1992.
- 13 Wang, B., Mishra, M.K. and Kennedy, J.P.: "Living Carbocationic Polymerization. XII. Telechelic Polyisobutylenes by a Sterically Hindered Bifunctional Initiator.", Polymer Bulletin 17, 205, (1987), Springer-Verlag 1987.
- 14 Gylfason, G.H.: "Polymerer med kontrolleret struktur", DTH Institut for kemiteknik, 1993.
- 15 Andrei, M., Marchese M. and Roggero A.: "Polymer Electrolytes Based on Crosslinked Siliated Poly-vinyl-ether and Lithium Perchlorate.", Solid State Ionics 72, 140, (1994).
- 16 Pantaloni, S., Passerini, S., Croce, F. and Scrosati B.: "Electrochemical Characterization of a Class of Low Temperature Conducting Polymer Electrolytes.", Electrochimica Acta 34/5, 635, (1989).
- 17 Cowie, J.M.G., Ferguson, R.: "Glass and Subglass Transitions in a Series of Poly(itaconate ester)s with Methyl-Terminated Poly(ethylene oxide) Side Chains.", J. Polymer Science, Polymer Physics Ed. 23, 2181, (1985).
- 18 Cowie, J.M.G. and Martin, A.C.S.: "Ionic Conductivity of Poly(diethoxy(3)methyl itaconate) Containing Lithium Perchlorate.", Polymer Communications 26, 298, (1985).

- 19 Cowie, J.M.G. and Martin, A.C.S.: "Glass Transition in Poly(di-(polypropylene glycol)itaconate)-Salt Mixtures.", Polymer Communications 28, 130, (1987).
- 20 Cowie, J.M.G. and Martin, A.C.S.: "Ionic Conductivity of Poly(di-(polypropylene glycol)itaconate)-Salt Mixtures.", Polymers 28, 627, (1987).

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DK 95/00484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: H01B 1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | EP 0581296 A2 (DOW CORNING TORAY SILICONE CO. LTD.), 2 February 1994 (02.02.94) | 1-10 |
| A | US 5196484 AS (JEREMY R.M. GILES ET AL), 23 March 1993 (23.03.93) | 1-10 |
| A | Patent Abstracts of Japan, Vol 15, No 70, E-1035, abstract of JP, A, 2-291603 (HITACHI MAXELL LTD), 3 December 1990 (03.12.90) | 1-10 |
| A | EP 0420253 A2 (DOW CORNING TORAY SILICONE COMPANY, LIMITED), 3 April 1991 (03.04.91) | 1-10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" prior document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Δ" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 1996

Date of mailing of the international search report

05 -03- 1996

Name and mailing address of the ISA/
 Swedish Patent Office
 Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM
 Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Barbro Nilsson
 Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DK 95/00484

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | EP 0460876 A1 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), 11 December 1991 (11.12.91) -- | 1-10 |
| A | US 5350646 A (MICHEL ARMAND ET AL), 27 Sept 1994 (27.09.94) -- ----- | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

05/02/96

International application No.

PCT/DK 95/00484

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EP-A2- 0581296 | 02/02/94 | NONE | |
| US-A5- 5196484 | 23/03/93 | EP-A- 0329675 GB-A- 2215726 JP-T- 2500279 WO-A- 8803154 | 30/08/89 27/09/89 01/02/90 05/05/88 |
| EP-A2- 0420253 | 03/04/91 | AU-B- 636165 AU-A- 6321990 CA-A- 2025863 JP-A- 3115359 US-A- 5112512 | 22/04/93 11/04/91 29/03/91 16/05/91 12/05/92 |
| EP-A1- 0460876 | 11/12/91 | CA-A- 2043461 DE-D- 69114049 JP-A- 4036347 KR-B- 9506143 US-A- 5159001 | 01/12/91 00/00/00 06/02/92 09/06/95 27/10/92 |
| US-A- 5350646 | 27/09/94 | AT-T- 128792 DE-D- 69205248 EP-A, B- 0531492 FR-A, B- 2673769 WO-A- 9216028 CA-A- 2087001 EP-A- 0551224 FR-A, B- 2686200 US-A- 5423069 | 15/10/95 00/00/00 17/03/93 11/09/92 17/09/92 11/07/93 14/07/93 16/07/93 06/06/95 |

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,
TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, U
G), AL, AM, AT, AT, AU, BB, BG, B
R, BY, CA, CH, CN, CZ, CZ, DE, DE
, DK, DK, EE, EE, ES, FI, FI, GB,
GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, K
Z, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MK
, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO,
RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK, TJ, T
M, TT, UA, UG, US, UZ, VN